

公開特許公報

昭52-126455

⑤Int. Cl ²	識別記号	⑥日本分類	序内整理番号	⑦公開 昭和52年(1977)10月24日
C 08 L 83/04		25(1) D 81	6779-45	
C 08 K 5/15 // C A M		25(1) A 29	7438-48	発明の数 1
C 08 G 77/42		26(5) L 3	6779-45	審査請求 未請求
C 09 J 3/16		13(9) G 33	6703-4A	
		24(5) B 528	6970-48	(全 6 頁)

⑨接着性シリコーンゴム組成物

⑩発明者 佐藤英雄

太田市矢場2869-1

⑪特 願 昭51-43346

⑫出 願 昭51(1976)4月16日

東京都港区新橋3丁目3番9号

⑬発明者 松本安司

⑭代理人 弁理士 古谷馨

太田市牛沢887-35

明細書

1. 発明の名称

接着性シリコーンゴム組成物

2. 特許請求の範囲

1. (A) 一般式 $(R^1)_a (R^2)_b S10 \frac{4-(a+b)}{2}$

(式中、 R^1 はビニル基およびアリル基から選ばれる基、 R^2 は炭素数1～4のアルキル基およびフェニル基から選ばれる基、 a は1および2から選ばれる数、 b は0、1および2から選ばれる数、 $a+b$ は1、2および3から選ばれる数) で表わされる単位を分子中に少なくとも2個含有するオルガノポリシロキサン100重量部。

2. (B) 一般式 $(R^2)_c (H)_d S10 \frac{4-(c+d)}{2}$

(式中、 R^2 は前に定義のとおり、 c は0、1、2および3から選ばれる数、 d は1、2および3から選ばれる数、 $c+d$ は1、2および3から選ばれる数) で表わされる単位を

分子中に少なくとも3個含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンを前記(A)中のビニル基またはアリル基1個に対して $S10-H$ 基が0.5～1.0個存在するような量。

(a) 分子中に少なくとも1個の不飽和炭化水素基を有するエポキシ化合物0.1～1.0重量部、および
(b) 融解量の白金族金属、白金族金属化合物もしくはこれらの錯体とからなることを特徴とする接着性シリコーンゴム組成物。

2. エポキシ化合物がアリルグリシジルエーテルである特許請求の範囲第1項記載の接着性シリコーンゴム組成物。

3. エポキシ化合物がビニルシクロヘキセンモノオキサイドである特許請求の範囲第1項記載の接着性シリコーンゴム組成物。

4. エポキシ化合物がグリシジルメタクリレートである特許請求の範囲第1項記載の接着性シリコーンゴム組成物。

BEST AVAILABLE COPY

5. エポキシ化合物がグリシジルアクリレートである特許請求の範囲第1項記載の接着性シリコーンゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ヒドロシリル基とケイ素原子に結合したビニル基もしくはアリル基との反応によつて硬化するシリコーンゴム組成物に、不飽和炭化水素基を有するエポキシ化合物を添加することにより、接着性を付与するものである。

ヒドロシリル基とケイ素原子に結合したビニル基もしくはアリル基との反応によつて得られるシリコーンゴムはすでによく知られている。この種のシリコーンゴムは、耐熱性、電気絶縁性にすぐれており、また、シリカなどの充填剤を配合したものは自己消炎性を有するために電気・電子部品の注型などに用いられている。

しかしながら、このようなシリコーンゴムは接着性がないために、電気・電子部品などに注型した場合、部品とシリコーンゴムの間に生じた間隙から湿気が侵入し、これがもとで部品を

腐食せたり絶縁不良を起こすという欠点があつた。これを解決するためには、(i) 基材にブライマー処理する方法、(ii) トリエトキシシラン、ビニルトリプロペノキシシランなどの接着性付与成分をシリコーンゴム組成物に添加し、自己接着性を付与する方法がある。しかしながら前者は工程がはなはだ煩雑であり、また、ブライマーに用いられる溶剤によつて部品がおかされることもあるので実用的でない。また、著者は接着性を付与する成分が添加されているために、硬化および接着に際して高温かつ長時間の処理が必要であること、シリコーンゴムの特性が低下すること、接着性を付与するための添加剤が高価であること、および充填剤を使用しない透明なシリコーンゴムでは接着性が低下することなど、実用上十分なものではない。

本発明者らは、このような従来の欠点を解決するために研究を重ねた結果、比較的低温で短時間の加熱により、多くの基材と接着し得るシリコーンゴム組成物を発明するに至つた。

本発明のシリコーンゴム組成物は、金属やプラスチックなどの基材に塗布され、加熱されることにより、従来公知とされている接着性シリコーンゴム組成物を用いた場合よりもはるかに強固な接着性シリコーンゴム層を提供する。しかも、硬化接着に要する時間は従来の接着性シリコーンゴム組成物を用いた場合の $\frac{1}{6}$ ～ $\frac{1}{20}$ 程度に短縮される。また、従来の接着性シリコーンゴム組成物の場合には、充填剤を配合しない場合には接着性が著しく低下するかまたは剥離してしまうのに対し、本発明の組成物の場合には充填剤を配合しない場合でも良好な接着性を有している。さらに、本発明の組成物は成分としてトリエトキシシラン、ビニルトリプロペノキシシランなどの特殊な有機ケイ素化合物を含まないために、比較的廉価であり、かつ安定な接着性シリコーンゴムを提供することができる。また、本発明による組成物の場合、たとえエポキシ化合物が添加されていても硬化後の特性の低下がみられないという利点を有している。

本発明は、

$$(A) \text{ 一般式 } (R^1)_a (R^2)_b S10 \frac{4-(a+b)}{2}$$

(式中、 R^1 はビニル基およびアリル基から選ばれる基、 R^2 は炭素数 1～4 のアルキル基およびフェニル基から選ばれる基、 a は 1 および 2 から選ばれる数、 b は 0, 1 および 2 から選ばれる数、 $a+b$ は 1, 2 および 3 から選ばれる数) で表わされる単位を分子中に少なくとも 2 個含有するオルガノポリシロキサン 100 重量部。

$$(B) \text{ 一般式 } (R^2)_c (H)_d S10 \frac{4-(c+d)}{2}$$

(式中、 R^2 は前に定義のとおり、 c は 0, 1, 2 および 3 から選ばれる数、 d は 1, 2 および 3 から選ばれる数、 $c+d$ は 1, 2 および 3 から選ばれる数) で表わされる単位を分子中に少なくとも 3 個含有するオルガノハイドロジエンポリシロキサンを前記(A)中のビニル基またはアリル基 1 個に対して S1-H 基が 0.5

基およびフェニル基である。このようなオルガノポリシロキサンの粘度は、5.0～1,000,000センチボイスである。

～10個存在するよう量。
(b) 分子中に少なくとも1個の不飽和炭化水素基を有するエポキシ化合物0.1～10重量部および

(c) 融媒量の白金族金属、白金族金属化合物もしくはこれらの錯体とからなることを特徴とする接着性シリコーンゴム組成物に関するものである。

本発明で用いられる(b)成分は、分子中にビニル基およびアリル基から選ばれる基を有するオルガノポリシロキサンである。ビニル基の結合のしかたとしては、分子の末端であつても側鎖であつてもよく、またこれら両方であつてもよい。分子の形状は、直鎖状、環状、分岐状のいずれであつてもよい。また、異なる分子形状のものの混合物でもよい。前記一般式中のR¹はビニル基およびアリル基から選ばれるが、好ましくはビニル基である。R²はメチル、エチル、プロピル基のようなアルキル基およびフェニル基から選ばれるが、このうち好ましくはメチル

本発明で用いられる(c)成分は、分子中にSi-H結合を有するオルガノポリシロキサンである。水素原子の結合のしかたとしては、分子の末端であつても側鎖であつてもよく、またこれらの両方であつてもよい。分子の形状は、直鎖状、環状、分岐状のいずれであつてもよい。また、異なる分子形状のものの混合物でもよい。ただし、このオルガノポリシロキサンは分子中に一般式 $(R^2)_a(H)_d SiO_{4-(c+d)}$ で表わされる単位

を少なくとも3個有していなければならない。式中、R²はメチル、エチル、プロピル基のようなアルキル基、およびフェニル基から選ばれるが、好ましくはメチル基およびフェニル基である。このオルガノポリシロキサンの配合量は、(a)成分中のビニル基またはアリル基1個に対してSi-H基が0.5～10個、好ましくは1.5～

4個存在するよう調整される。これは、この範囲から外れると硬化速度が遅くなり、また満足な硬度が得られないからである。このようなオルガノポリシロキサンの粘度は5～100センチボイスである。

本発明で用いられる(b)成分は、本発明の組成物に強固な接着性を付与するための成分で、分子中に少なくとも1個の不飽和炭化水素基を有するエポキシ化合物である。このようなエポキシ化合物としては、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキセンモノオキサイドなどがあげられ、さらには不飽和炭化水素基とエポキシ基を同時に有しているオルガノポリシロキサンなどの有機金属化合物があげられる。この(b)成分の添加量は、(a)成分100重量部に対して0.1～10重量部の範囲で行われる。これは、0.1重量部より少ないとすぐれた接着性を付与できないからであり、また10重量部より多くともよりすぐれた接着性を付与で

きるわけではなく、さらに供られるシリコーンゴムに特性の低下をもたらすことがあるからである。

本発明で用いられる(c)成分は、白金族金属、白金族金属化合物およびこれらの錯体から選ばれるもので、前記(a)成分と(b)成分との付加反応用触媒として作用する。このような白金族金属としては、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、オスミウムなどがあり、白金族金属化合物もしくはこれらの錯体としては、前記した金属のハロゲン化物あるいは前記した金属と脂肪族炭化水素との錯体などがあげられる。これらのうち、好ましいのは白金、白金化合物もしくは白金錯体である。例としては、単体の白金、白金を保持担体に吸着させたもの、 $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $NaH_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 K_2PtBr_4 、 $[PtCl_2(O_2H_4)]_2$ 、 $[(CH_2=CH_2)PtCl_2]$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ と一価アルコールとの反応生成物、 $[(CH_3)_3P]_4Pt$ 、 $[(C_6H_5)_3P]_2Pt$ などがある。また、白金以外のものとしては、 $PtCl_2$ 、 Pd/C 、

$\text{PdCl}_2/\text{SiO}_2$, Rh/C , $\text{PhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ph}/\text{Al}_2\text{O}_5$, $\text{RhCl}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$, $\text{IrCl}_3[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Ir}(\text{OO})\text{Cl}_2$, RuCl_3 , $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_5$, OsO_4 などがある。これら触媒は、通常(A)成分に対して白金族金属の量で0.5~200 ppm、好ましくは5~50 ppmの範囲で添加される。

本発明においては、前記した(A)~(D)成分のほかに、微粉末シリカ、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化錆二鐵、酸化亜鉛、カーボンブラックなどの充填剤や顔料を適宜添加することができる。

これら(A)~(D)の成分は、通常(A)、(B)および(D)を一包装、(B)を一包装とするか、または(A)および(D)を一包装、(B)および(D)を一包装とするかして分けて包装し、使用時に混合される。しかし低温での反応を抑えるような添加剤、例えばアミノアルキルオルガノポリシロキサン、 α -アルキニル化合物、イソシアヌル酸トリアリルなどを添加するならば、(A)~(D)成分をひとつに包装することも可能である。

次に本発明の実施例を記載するが、各成分の部は重量部を示す。

実施例 1

一般式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ で表わされる粘度 3,000 センチボイスのビニル基含有ポリジメチルシロキサン (A 成分)、一般式 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ で表わされる粘度 50 センチボイスのポリメチルハイドロジエンシロキサン (B 成分)、

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の 1% イソプロピルカルコール溶液 (D 成分)、およびアリルグリシジルエーテル (C 成分) を第 1 表に示される割合で混合した後脱泡し、得られた組成物をアルミシャーレに入れて 100°C で 10 分間加熱した。この結果、良好に硬化したシリコーンゴムを得た。得られたシリコーンゴムはアルミシャーレに強固に接着し、無理にはがそりとしたらゴム部分で破断したところから、すぐれた接着性を有することがわかつた。これを比較するために、(C) 成分を添加しないシリコーンゴム組成物 (比較

例 1) および分子中に不飽和炭化水素基を含まないフェニルグリシジルエーテルを(D)成分の代わりに添加したシリコーンゴム組成物 (比較例 2) を調製し、硬化させて同様に接着性を試験した。その結果、比較例 1 および 2 のシリコーンゴムはアルミシャーレから簡単ににはがれてしまい、ほとんど接着性がみられなかつた。

第 1 表

成 分	本 発 明	比較例 1	比較例 2
A 成 分	100 部	100 部	100 部
B "	3 "	3 "	3 "
C "	2 "	—	—
D "	4 "	4 "	4 "
フェニルグリシジルエーテル	—	—	2 部
接着性の有無	有	無	無

実施例 2

一般式 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ で表わされる粘度 500 センチボイスのビニル基含有ポリジメチルシロキサン 100 部、両末

端に Si-H 基を含有し、分子中にメチルハイドロジエンシロキサン単位を有する粘度 50 センチボイスのポリジオルガノシロキサン 3 部、シリカ粉末 100 部、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ とオクテルアルコールから合成された錯体 (白金含有量 5%) 0.01 部、およびビニルシクロヘキセンモノオキサイド 1.5 部を混合した。この組成物を各種材料上に塗布し、100°C で 10 分間加熱したところ、良好に硬化したシリコーンゴムを得た。各種材料に対するシリコーンゴムの接着性を試験したところ、第 2 表に示す結果が得られた。

第 2 表

被 着 体	接 着 性	被 着 体	接 着 性
ガラス	有	トタン	有
アルミニウム	"	真鍮	"
ジュラルミン	"	ポリエスチル	"
ステンレス	"	エポキシン樹脂	"
銅	"	アクリル樹脂	"
軟鋼	"	スエノール樹脂	"

実施例 3

一分子中にメチルビニルシロキサン単位を2個およびメチルフェニルシロキサン単位を1個モル%含有し、残余がジメチルシロキシ単位である両末端ビニル基停止ポリオルガノシロキサン（粘度：70,000センチボイス）100部、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン15部、 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の5%オクタノール溶液0.02部、およびクリシルメタクリレート2部を混合した。この組成物をアルミ板上に塗布し、100℃で10分間加熱したところ、良好に硬化したシリコーンゴムを得た。このシリコーンゴムのアルミ板に対する接着性を試験したところ、シリコーンゴムはアルミ板に強固に接着し、無理にはがそりとしたらゴム部分で破断した。

比較のために上記組成物においてクリシルメタクリレートを除いて硬化させ、接着性を試験したところシリコーンゴムはアルミ板から容易にはがれてしまった。

実施例 4

一般式 $H_2C=CH(CH_3)_2SiO[-(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2CH=CH_2$ で表わされる粘度100,000センチボイスのビニル基含有ポリジメチルシロキサン80部、メチルビニルシクロロシラン1.3モル、トリメチルクロロシラン3.7モルおよび正ケイ酸エチル5モルの共加水分解物20部、ジメチルクロロシラン5.5モルと正ケイ酸エチル2モルとの共加水分解物4部、粘度20センチボイスのポリメチルハイドロジエンシロキサン1部、

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ の1%イソプロピルアルコール溶液4部、シリカ粉末50部、およびアリルクリシルエーテル2部を混合した。この組成物を2枚1組からなる各種素材の間にシリコーンゴムが1mm（縦）×2mm（横）×2mm（厚さ）の層になるようにはさみ、100℃で30分間加熱し、シリコーンゴムを得た。このようにして得た試験体で引張接着力を測定したところ、第3表に示すような結果を得た。

第3表

被着力	剪断接着力(kg/cm²)	破断状況
アルミニウム	49.2	繊維破壊
軟鋼	42.3	〃
ガラス	53.0	〃
ステンレス	38.6	〃
トタン	44.3	〃
ポリエスチル樹脂	36.7	〃
アクリル樹脂	34.2	〃

実施例 5

一般式 $H_2C=CH(CH_3)_2SiO[-(CH_3)_2SiO]_nSi(CH_3)_2CH=CH_2$ で表わされる粘度100,000センチボイスのビニル基含有ポリジメチルシロキサン85部、メチルビニルシクロロシラン1.3モル、トリメチルクロロシラン3.7モルおよび正ケイ酸エチル5モルとの共加水分解物15部、ジメチルクロロシラン5.5モルおよび正ケイ酸エチル2モルとの共加水分解物3.5部、粘度50センチボイスの直鎖状ポリメチルハイドロジエンシロキサン

0.5部、 $RhCl_5 \cdot 5H_2O$ の1%イソプロパノール溶液5部、シリカ粉末50部、およびクリシルアクリレート2.5部を混合した。この組成物をアルミ板に塗布し、120℃で10分間加熱したところ、得られたシリコーンゴムは良好に硬化しており、かつアルミ板に強固に接着していた。また、同様の組成物を用いて厚さ2mmのシートを作成し、このものの性質を試験したところ、第4表に記載の結果を得た。比較のために、上記の組成物からクリシルアクリレートを除いた組成物を調製し（比較例3）、そのもののアルミ板に対する接着性と硬化後における性質を試験した。第4表からもわかるとおり、本発明の組成物と比較例3の組成物の硬化後の性質はほとんど変わりないか、比較例3の組成物はほとんど接着性を示さなかつた。

第4表

	本発明	比較例3
かたさ(JIS)	54	55
伸び(%)	260	250
引張強さ(kg/cm²)	47	48

特開昭52-126455(6)

手続補正書(自発)

昭和51年7月22日

特許庁長官 片山石郎 殿

手続補正書(自発)

昭和51年8月13日

特許庁長官 片山石郎 殿

1. 事件の表示

特願昭51-43346号

2. 発明の名称

接着性シリコーンゴム組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東芝シリコーン株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389)弁理士 古谷 鑑

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 第11頁1行「 $PbC_{43} \cdot 5H_2O$, Pb/Az_2O_3 」
を「 $RbC_{43} \cdot 5H_2O$, Rb/Az_2O_3 」と訂正

(1) 第11頁2行「 $[(C_6H_5)_2P]_2Ir(Co)Cl_4$ 」を「
 $[(C_6H_5)_2P]_2Ir(Co)Cl_4$ 」と訂正

1. 事件の表示

特願昭51-43346号

2. 発明の名称

接着性シリコーンゴム組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東芝シリコーン株式会社

4. 代理人

東京都中央区日本橋横山町1の3中井ビル

(6389)弁理士 古谷 鑑

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 第13頁第1表中本発明、比較例1、比較
例2のD成分を夫々「0.4部」と訂正

(1) 第16頁11~12行「イソプロピルアル

コール溶液4部」を「イソプロピルアルコ
ル溶液0.4部」と訂正

(1) 第17頁第3表中「被着力」を「被着体」
と訂正

(1) 第18頁1~2行「イソプロパノール溶液
5部」を「イソプロピルアルコール溶液0.5
部」と訂正

DERWENT-ACC-NO: 1977-85797Y

DERWENT-WEEK: 197748

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive silicone rubber compsn. - of short curing time,
contg. epoxy cpd. and complex platinum catalyst

PATENT-ASSIGNEE: TOSHIBA SILICONE KK[TSIL]

PRIORITY-DATA: 1976JP-0043346 (April 16, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 52126455 A	October 24, 1977	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C08G077/42, C08K005/15, C08L083/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52126455A

BASIC-ABSTRACT:

The compsn. comprises (A) 100 pts. wt. organopolysiloxane contg. at least 2 units of formula (I), (b) organohydrodiene polysiloxane contg. at least 3 units of formula (II), of such an amt. as Si-H of 0.5-10 may exist against one allyl or vinyl group in (A), (C) 0.1-10 pts. wt. epoxy cpd. having at least one unsatd. hydrocarbon radical, and (D) a catalytic amt. of platinum group metals, their cpds. or their complexes. The epoxy cpd. is e.g. allyl glycidyl ether, vinylcyclohexene monoxide, glycidyl methacrylate or glycidyl acrylate.

In the formula, R' is vinyl or allyl; R2 = 1-4C alkyl or phenyl; a = 1 or 2; b = 0, 1 or 2, a+b is 1, 2 or 3; c is 0, 1, 2 or 3; d = 1, 2, or 3, and c+d is 1, 2 or 3. The compsns., when applied on metal, plastics or other substrates are heated, produce silicone rubber layers with increased adhesion. The curing time for adhesion is reduced to 1/3 to 1/20 as that of conventional silicone compsns.

TITLE-TERMS: ADHESIVE SILICONE RUBBER COMPOSITION SHORT CURE TIME
CONTAIN EPOXY
COMPOUND COMPLEX PLATINUM CATALYST

DERWENT-CLASS: A26 A82 G02

CPI-CODES: A06-A00B; A08-D; G02-A01A;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Multipunch Codes: 010 02& 03& 032 04- 05- 07- 074 076 077 081 085 109 15- 157
174 19& 204 229 231 240 299 311 336 341 37- 38- 44& 443 47& 473 477 48- 597 600
609 720

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADING TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.